

## 칼슘이 첨가된 란탄-아크롬산 염과 이트리아 안정화 지르코니아 계면간의 반응

최진삼

경상대학교 생산기술연구소

### Reaction between Calcium-doped Lanthanum Chromite and Yttria Stabilized Zirconia

Jin Sam Choi

Research Institute of Industrial Technology, Kyungsang Nat. Univ., Jinju, 660-701

(2000년 5월 9일 받음, 2001년 5월 2일 최종수정본 받음)

**초 록** Pechini방법으로 제조한  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , CLC소결체와  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , CLC-Green체를 YSZ에 적층한 후 온도의 함수로 계면에서의 미세구조와 성분이동 등의 거동을 고찰하였다.

CLC-G/CLC와 CLC/YSZ 계면에서의 CLC면은 반응온도에 상관없이 XRD 관찰에서 주상은  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  그리고 CLC와 반응하지 않은 YSZ면의 결정 상은 cubic-ZrO<sub>2</sub>으로 각각 나타났다. CLC/YSZ반응 계면의 성분이동은  $\text{Zr} > \text{La} > \text{Cr} > \text{Ca}$  순이었으며, 온도에 따른 개개 성분의 이동도 차이는 크지 않았다. CLC/YSZ 계면간의 결합은 계면성분간의 과도한 성분이동 없이 현 연구의 온도전체에 걸쳐 가능한 것으로 나타났다. CLC-G/CLC간의 SEM 미세구조는 결합 면을 정제로 저온에서는 결정의 입자크기 차이를 보이다가 온도가 증가할수록 균일화되는 경향을 보였다.

**Abstract** The ceramic diffusion coupling with the green body of calcium-doped lanthanum chromite ( $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , CLC-G) and sintered calcium-doped lanthanum chromite ( $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , CLC) by Pechini's method on yttria stabilized zirconia (YSZ) plate has been investigated. The X-ray diffraction pattern of CLC sides at the reacted CLC-G/CLC and CLC/YSZ interface were identified as  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  and the unreacted YSZ side was cubic-ZrO<sub>2</sub> at the treated condition, 1300 ~ 1500 °C for 10 hr in air, respectively. The order of migration components between CLC/YSZ interface was  $\text{Zr} > \text{La} > \text{Cr} > \text{Ca}$  and these changes were not dependent upon the treated conditions. The grain shape and size at the interface of CLC-G/CLC was appeared to have a uniform distribution with increasing temperature. The bonding reaction of YSZ/CLC was occurred without a large amount change of the compositions in SEM photos.

**Key words:** Pechini method,  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ /YSZ interface, Bonding

### 1. 서 론

화학 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치를 총칭하는 연료전지 중에서 고체산소연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료의 연소 후에 생성되는 대기 오염 물질 등이 거의 없고, 고효율의 전기에너지 발생이 가능하다는 장점 때문에 청정 에너지원과 전기자동차의 실용화 대안 중에 하나로서 주목을 받고있다.<sup>1,2)</sup>

SOFC는 양극, 전해질 그리고 음극 형태의 기본 셀(cell)로 구성되며, 셀 들은 연결자로(interconnector)로 적층되는 형태의 구조를 가지는데, 한정된 공간에서 셀 적층의 다량화, 낮은 내부저항 및 높은 효율성을 가지는 형태를 기본 개념으로 연구가 심도 있게 진행중인 것으로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup>

SOFC의 제조방법 중에서 셀 구성물들을 테잎 캐스팅으로 제조한 다층을 동시에 열처리하는 연구가 상업적으로 매력을 가지나, 성분들 간의 수축율과 계면에서의 2차상 생성에 따른 물리·화학적 안정성을 만족시키지 못하는 문제가

발생한다는 것이다.<sup>5)</sup> 이를 극복하기 위하여 란탄 아크롬산( $\text{LaCrO}_3$ )이 높은 전기전도성 및 화학적 안정성을 가져서 이상적인 연결자로 관심의 대상이 되고 있으나, 취약한 소결성 때문에 셀 간의 적층이 용이하지 않은 것으로 알려져 있다.<sup>6~8)</sup>

이러한 문제점을 극복하기 위하여  $\text{LaCrO}_3$  페로브스카이트 물질을 기본조성으로  $\text{La}_x\text{M}_{1-x}\text{CrO}_3$ ,  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mn}$ 을 첨가한  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Sr}, \text{Mn})\text{CrO}_3$  혹은  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}, \text{Ca})\text{O}_3$  등에서 M의 성분비를 조절하거나 혹은 실리카 등을 첨가한 전극 구성물간의 결합에 대한 연구가 주를 이루고 있다.<sup>9)</sup>

이들의 연구 중에서 Horita 등<sup>10)</sup>은 세라믹확산으로 SOFC의 전해질과 연결자의 접합을 시도하였는데, 실리카계의 첨가물은 SOFC의 작동온도보다 연화점이 낮기 때문에  $\text{La-Ca-SiO}_2$ 계의 2차상이 계면에서 생성되는 것으로 나타났다. 또한 저융점의 실리카계 분말 대신에 Pyrex를 첨가한 최근의 연구에서는  $\text{SiO}_2$ 가 고체전해질인 YSZ와 반응하여  $\text{La}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 계 유리상을 계면에 형성함으로써

화학적 내구성과 안정성 등과 같은 문제점을 만족할 수 없음을 지적하였다.<sup>11)</sup>

한편 Carter 등<sup>12)</sup>의 보고에서도 (La, Ca)CrO<sub>3</sub>로부터 Ca-Cr-O의 액상이 형성되고 이 액상성분 중 Ca은 YSZ와 반응한 CaZrO<sub>3</sub>와 같은 2차상은 Ca성분비와 열처리 온도에 의존한다고 보았다.

기존의 연구에서 전극과 전해질 SOFC구성물의 계면에서 발생하는 2차상 생성을 최소화하는 정도에서의 셀 접합을 목표로 연구가 진행되고 있으나, 이에 대한 연구결과는 청정에너지 발전시스템과 전기자동차 등의 실용화라는 상업성과 연관되어 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 금속 질화물을 에탄올 용액에서 수산염 형태로 침전시키는 Pechini방법<sup>13)</sup>으로 제조한 La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 연결자와 전해질인 YSZ간의 계면에서 열처리 온도에 따른 미세구조와 성분이동의 거동 그리고 결합 등에 대한 기초 연구로 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

칼슘이 첨가된 란탄 아크로산염 (CLC, La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>)의 제조는 Pechini 방법<sup>13)</sup>에 따라 출발 물질인 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(순도 99.999%, Aldrich), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(99.997%, Aldrich)와 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.99%, Aldrich)를 마노 유발에서 잘 혼합한 후 에탄올 용액에서 수산염 형태로 침전시켰다. 침전된 용액을 400℃로 건조시킨 후 1100℃에서 5시간 동안 하소하였다.

하소된 물질에 PVA를 1vol% 정도 첨가하여 약 200MPa의 압력으로 직경 23mm, 두께 2mm의 디스크 형태로 그린 성형체 (CLC-G)의 시편을 제조하였다. CLC-G 성형체를 전기로에서 5hr동안 1500℃의 대기 하에서 CLC 소결체를 얻었다. 소결체 YSZ는 8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 안정화 지르코니아(Tosoh Corp., Japan)에 PVA 1vol%정도 첨가하여 CLC의 제조와 동일한 방법으로 열처리하였다.

온도에 따른 세라믹확산결합의 반응은 Fig. 1과 같이 CLC-G/CLC/YSZ의 형태로 적층 한 시편을 전기로에서 10 kg의 하중을 수직으로 가하면서 1300, 1400 및 1500℃로 대기 하에서 10시간 동안 각각 열처리하였다. 여기서 CLC-G는 열처리에 따른 소결 상의 변화과정을 추적하기 위하여 CLC면과 접합시킨 것이다. 이때의 열처리 조건은 5℃/min이었다. 온도의 함수로 반응시킨 CLC-G/CLC/YSZ 시편들은 다이아몬드 절단기로 가로 절단한 후 연마하여 상, 미세구조 그리고 접합정도 등을 X-선 회절기(Rigaku D-max3, CuK<sub>α</sub>)와 SEM/EDS(JEOL) 등으로 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)~(f)는 YSZ/CLC/CLC-G 접합시편을 1300, 1400 및 1500℃에서 각각 열처리한 후 각 반응 계면들을 분리하여 XRD로 관찰한 것이다. 여기서 Fig. 2(a)는 반응되지 않은 순수한 YSZ의 면 그리고 (b), (c)

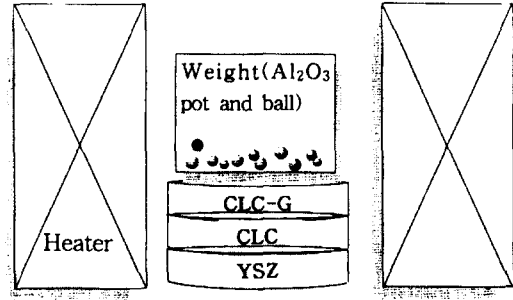


Fig. 1. Schematic of diagram of sample preparation.

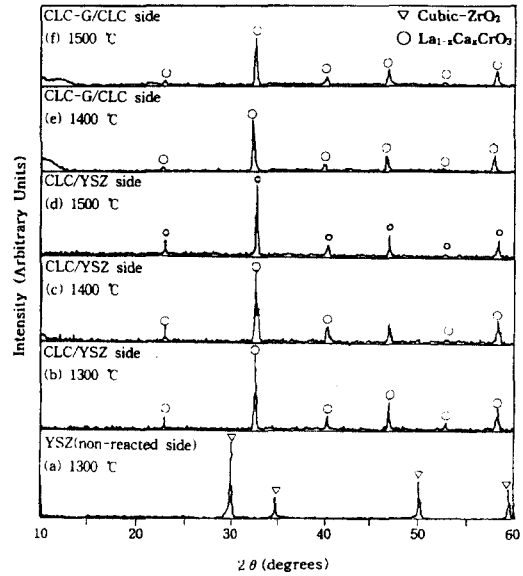


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of YSZ, CLC and CLC-G co-fired at various temperature for 10 h in air.

및 (d)는 CLC/YSZ의 반응 면을, Fig. 2(e)와 (f)는 CLC-G/CLC의 반응 계면을 각각 나타낸 것이다.

일반적으로 ZrO<sub>2</sub>는 1240℃에서 monoclinic에서 tetragonal의 상전이를 가지는 것으로 알려져 있는데, CLC와 반응되지 않은 YSZ면의 결정은 고온상인 cubic-ZrO<sub>2</sub>상으로 Fig. 2(a)에서 나타나 이는 ZrO<sub>2</sub>에 첨가된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양과 연관이 있는 것으로 생각된다. 이는 고체 전해질로 사용되는 YSZ의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량과 시효에 따른 영향의 연구에 따르면, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 3mol% 이하인 경우 1200℃의 온도에서 cubic에서 tetragonal로의 상 변화가 일어나는 반면에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 열처리 온도와 시간에 관계없이 cubic-ZrO<sub>2</sub>가 주상을 이룬다는 연구의 경향과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.<sup>14)</sup> CLC/YSZ 반응 면을 나타낸 Fig. 2(b), (c)와 (d)에서는 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>가 주상으로 나타났으며, 열처리 조건 차이에 따른 상의 차이는 없었다. 이는 기존의 연구에서 ZrSiO<sub>4</sub>와 La<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>계 유리상 등과 같은 2차상의 생성은 CLC의 결정 구조인 페로브스카이트 격자 내의 Ca와 La 자리가 결합제로 첨가된 Si와의 치환<sup>10,11)</sup> 또는 장기간에 걸친 확산 반응으로 YSZ의 결정 입계에 존재하는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해에 기인하여 CaZrO<sub>3</sub> 혹은 Ca<sub>m</sub>(CrO<sub>4</sub>)상의 형성 때문으로 보았다.<sup>12)</sup> 그러나 본 연구에서는 2차상의 형성 유무의 판단에서 이동한 물질의

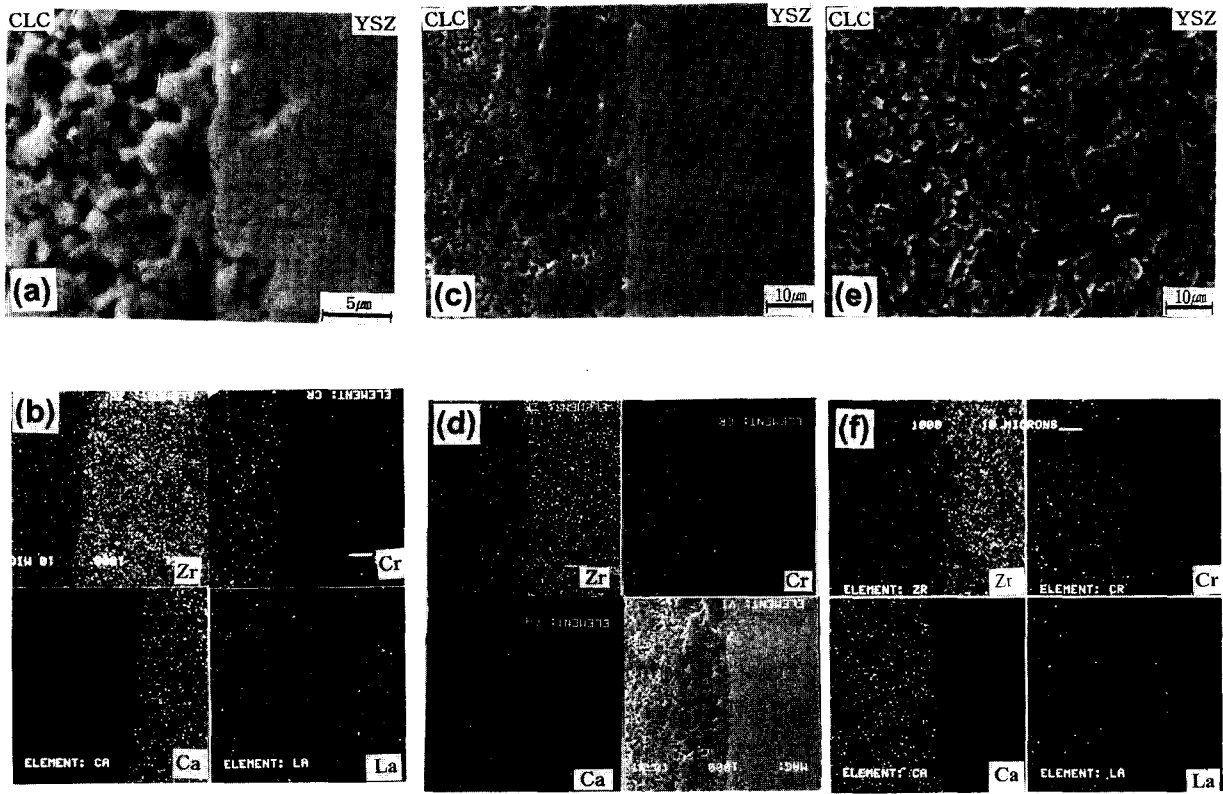


Fig. 3. The cross sectional SEM and digital mapping images of CLC/YSZ interlayer. (a, b) 1300 °C, (c, d) 1400 °C and (e, f) 1500 °C

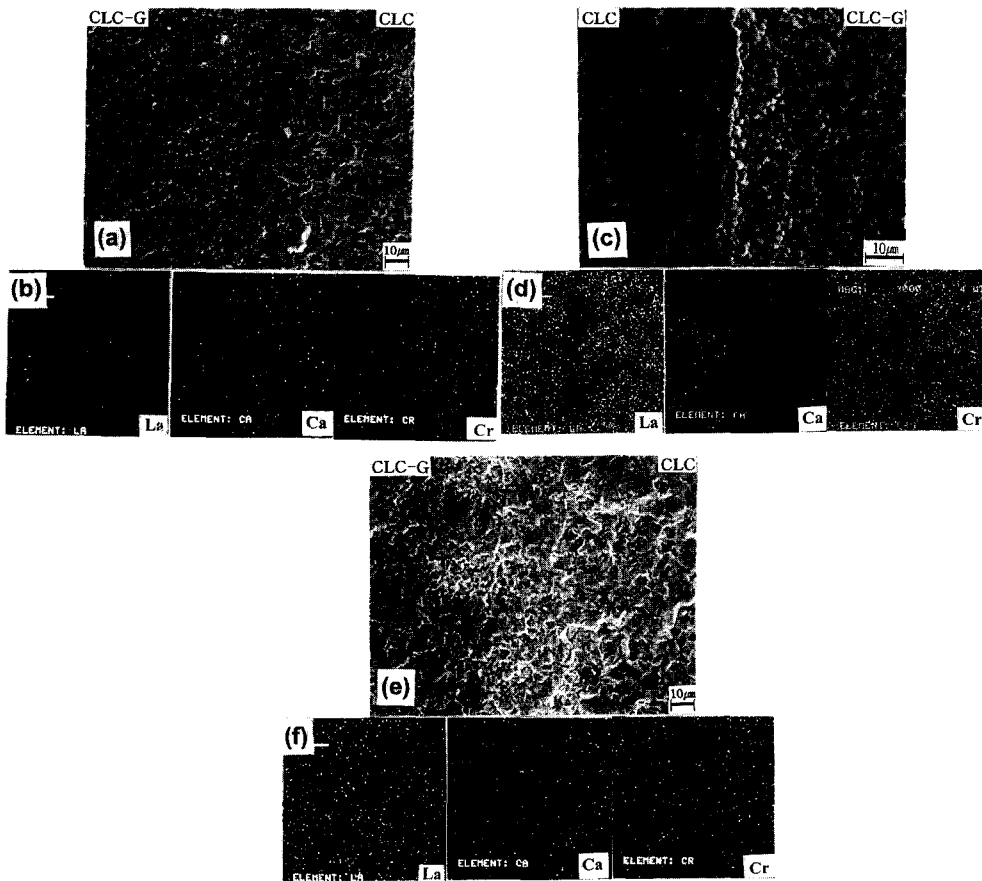


Fig. 4. The cross sectional SEM and digital mapping images of CLC-G/CLC interlayer. (a, b) 1300 °C, (c, d) 1400 °C and (e, f) 1500 °C.

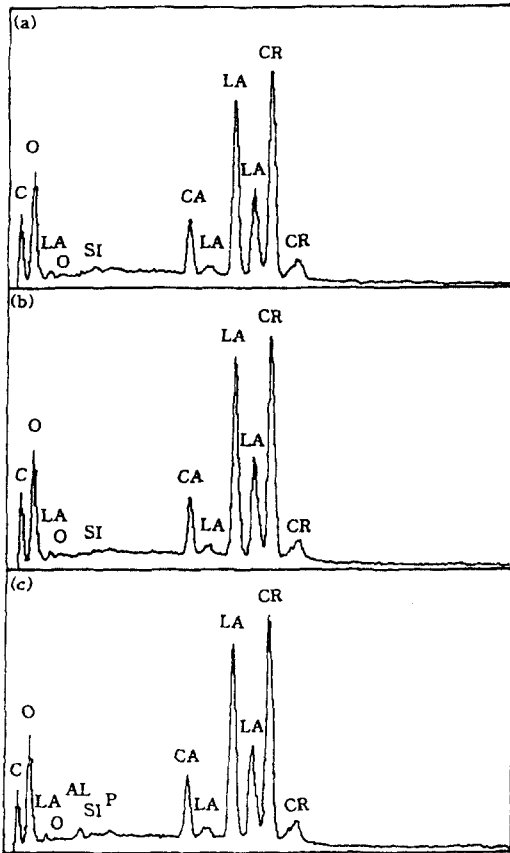


Fig. 5. EDS spectra of interface YSZ and CLC co-fired with various temperature for 10 h in air. (a, b) 1300 °C, (c, d) 1400 °C and (e, f) 1500 °C.

양이 XRD분석 영역이하 이거나 혹은 물질 이동이 표면에서만 제한적으로 이루어지기 때문인지에 대해서는 현재의 결과로서는 명확히 알 수는 없었다. 이는 Ca 성분비 차이와 Si 첨가 유무 및  $Y_2O_3$ 의 첨가량에 따른 YSZ 결정상의 변화와 연관이 있는 것으로 생각된다. 한편 1400와 1500 °C에서의 CLC/CLC-G 반응 계면을 관찰한 Fig. 2(e)와 (f)의 상은  $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ 로 나타났는데, 이는 소결체와 성형체의 차이 뿐 조성이 동일하기 때문에 판단된다.

Fig. 3(a)와 (b)는 1300 °C로 열처리된 CLC/YSZ 계면의 미세구조와 성분의 분포를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)의 미세구조에서는 CLC/YSZ의 계면이 잘 결합된 형태를 보이고 있다. 성분 분포를 고찰한 Fig. 3(b)의 경우 La, Cr 그리고 Zr 성분은 CLC/YSZ의 대체적으로 상호 전체에 걸친 분포를 나타내는 반면에 Ca 성분의  $ZrO_2$  쪽으로의 이동은 매우 제한적임을 보이고 있다. 1400 °C에서의 반응 미세구조를 관찰한 Fig 3(c)의 경우 CLC/YSZ의 반응영역이 20  $\mu m$  이상 존재하는 형태를 보이고 있다. 이동조성의 분포를 관찰한 Fig. 3(d)의 경우에서도 CLC로 Zr 원소 이동과 La와 Cr은 YSZ로 이동하나, Ca 성분의 이동은 매우 제한적인 Fig. 3(b), (d) 그리고 (f)에서와 유사한 경향을 나타내고 있다. 1500 °C에서의 CLC/YSZ 계면을 관찰한 Fig. 3(e)의 미세구조는 계면간의 결합은 잘 이루어진 미세구조를 보이고 있다. Fig. 3(a), (c)와 (e)에서 보

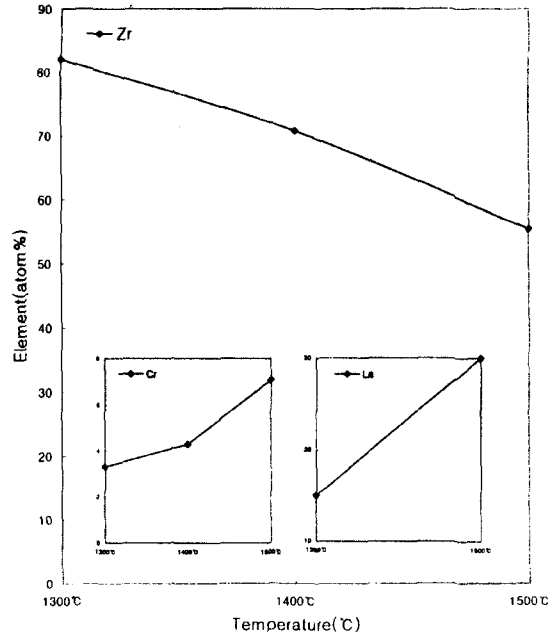


Fig. 6. Compositions of phase on the reacted interface as a function of temperature.

이듯 CLC/YSZ 계면간의 결합은 현 연구의 온도 전체에 걸쳐 가능한 것으로 나타났으며, 세라믹화산결합의 일반적 특징인 소량의 조성 이동만으로 결합이 가능함을 확인할 수 있었다. 한편 이동 조성의 분포를 나타낸 Fig. 3(f)은 이동성분의 미세한 양의 차이 뿐 전 온도 범위에 걸쳐서 상호 유사한 경향을 Fig. 3(b), (d)와 (f)에서 나타내고 있다.

CLC/YSZ의 반응 계면을 관찰한 mapping의 결과들로 미루어 볼 때 La, Cr, Ca, Zr 성분의 상호 이동은  $Zr > Cr > La > Ca$  순으로서, 이러한 경향은 온도 범위 전체에 걸쳐 동일한 경향을 보이는 것으로 나타났다. 여기서 Ca 이동의 제한은 아래와 같이 이유에 기인하는 것으로 사료된다. 이미 언급된 바와 같이 YSZ내에  $Y_2O_3$ 의 첨가량이 8 mol% 이상인 경우 열처리 온도와 시간에 관계없이 cubic- $ZrO_2$ 상의 형성 및 결정구조 내의 이온 반경과 전하가와 밀접한 관계를 가지기 때문으로 생각된다.<sup>14)</sup> 실제로  $Zr^{4+}$ 의 이온 반경은 0.08,  $Cr^{3+}$ 는 0.063,  $La^{3+}$ 는 1.06, 그리고  $Ca^{2+}$ 는 0.1nm의 크기를 각각 가진다. 따라서 CLC의 구성성분인 (La, Ca)CrO<sub>3</sub>가 YSZ면의  $ZrO_2$ 와 반응하여 (La, Zr, Ca)Cr<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>와 (La, Cr)ZrO<sub>2</sub>를 형성하는 것으로 생각된다(Fig. 3(b), (d), (f)). 그러나 온도가 증가할수록 CLC와 YSZ쪽으로 Zr, Cr 및 La의 물질 이동이 진행되나 본 연구에서는 열처리 조건에 관계없이 변화량의 차이는 미미한 것으로 Fig. 6에서 나타났다.

Fig. 4(a)와 (b)는 1300 °C로 열처리한 CLC/CLC-G 계면의 미세구조 사진을 나타낸 것으로서 접합 면을 기준으로 결정의 입자크기 차이를 보이는 형태를 보이고 있다. 저온에서는 접합 면을 경계로 결정의 크기만 구분되는 형태를 가지다가 반응 온도가 증가할수록 결정의 크기가 균일화되는 경향의 미세구조가 Fig. 4(c)와 (e)에서 나타나고 있다. 이는 소결체와 유사조성의 성형체의 차이뿐 CLC와

CLC-G의 두 조성은 동일하기 때문에 온도가 증가할수록 입자 성장이 일어나는 일반적인 소결 형태의 미세구조의 경향을 나타내는 것으로 보여 이는 CLC/CLC-G의 조성분포를 나타낸 Fig. 4(b), (d)와 (f)에서 보이듯 상호조성이 동일하기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 1300, 1400, 1500°C에서 열처리된 CLC/YSZ 시편들의 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. EDS의 ZAF-correlation factor를 나타낸 Fig. 6에서 보이듯 YSZ의 Zr 성분이 온도에 따라 CLC로의 이동이 증가하는 경향을 나타내고 있으나, La, Cr, Ca 성분들의 분포 양상은 상호 유사함을 보이고 있다. 또한 La 및 Cr 성분들은 YSZ로의 이동이 증가하는 경향을 나타내고 있으나, EDS 분석 결과에 따른 ZAF 인자임을 고려할 때 각 성분 이동 양의 차이는 크지 않는 것으로 판단된다. 이러한 경향은 저융점의 실리카계 분말 대신에 Pyrex를 첨가한 Horita 등<sup>11)</sup>의 전해질과 전극간의 EDS분석에서도 나타났다.

#### 4. 결 론

금속 질화물을 에탄올 용액에서 수산염 형태로 침전시켜 얻어진 분말을  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , (CLC-G)/ $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ , (CLC)/YSZ 형태로 적층한 후 열처리 온도에 따른 계면에서의 미세구조, 성분 이동의 거동과 결합 등의 기초연구로 얻은 결론은 다음과 같다.

XRD 상에서 CLC/YSZ에서 순수 YSZ면의 결정상은 cubic-ZrO<sub>2</sub>로 나타나 8 mol% 이상의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우 열처리 온도와 시간에 관계없이 ZrO<sub>2</sub>의 상 변화가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다. CLC와 CLC-G/YSZ의 반응 계면의 성분 분포를 고려할 때, La, Cr, Ca, Zr 성분의 상호 이동은 이온반경에 의해 좌우되나, 온도에 따른 각 성분의 이동도 차이는 크지 않았으나 YSZ로의 Ca 성분의 이동은 매우 제한적임을 알 수 있었다. CLC/YSZ계면간의 결합접합은 온도 전체에 걸쳐 가능한 것으로 나타났다. 또한 CLC-G/CLC간의 미세구조는 결합 면을 경계로 저온에서는 결정의 입자크기 차이를 보이다가 온도가 증가할수록 균일한 형태의 미세구조를 가지는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

이 논문은 한국과학재단(KOSEF)의 1999년도 전반기 해외 Post-doc. 연수지원비에 의하여 연구된 논문 중의 일

부로서 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3) 563 (1993).
2. A. P. Fickett, "Fuel Cell Electrocatalysts-Where Have We Failed," *Electrochem. Soc. Spring Meeting, Philadelphia* (1977).
3. S. V. Phillips, A. K. Datta, and L. Lakin, "Bonding Technology in Fabrication of Zirconia Based Solid Oxide Fuel Cells"; in *Proc. of the Second Int. Symp. on SOFC Luxembourg*, pp737 (1991).
4. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Anzai, *J. Ceram. Soc. Japan* **100** (6), 847 (1992).
5. R. J. Sah, K. Zurell, and A. Koch, "Development of Manifolds for Planar SOFC Modules"; in *1992 Fuel Cell Seminar, Washington, DC*, pp257 (1992).
6. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Science and Technology of Zirconia V, Section VI: Solid Oxide Fuel Cells*, pp764 (1992).
7. J. P. R. de Villiers and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (6), 1333 (1992).
8. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and I. Kojima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3), 609 (1993).
9. M. Kertesz, I. Riess, D. S. Tannhauser, R. Lanhpape and F. J. Rohr, *J. Solid State Chem.* **42**, 125 (1982).
10. T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, **61**, 760 (1993).
11. T. Horita, Jin-Sam Choi, You-Kee Lee, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1729 (1995).
12. J. D. Carter, C. C. Appel and M. Mogensen, *J. Solid State Chem.*, **122** 407 (1996).
13. M. P. Pechini, U. S. Patent No. **3**, 330, 697.
14. J. Kondon, S. Kikuchi, Y. Tomii, and Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 5, 1550 (1998).